

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-267549

(43)Date of publication of application : 14.10.1997

---

(51)Int.Cl. B41M 5/00  
B32B 5/02  
D06P 5/00  
D06P 5/00  
// B05D 5/04

---

(21)Application number : 08-099499

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 29.03.1996

(72)Inventor : YUASA TOSHIYA

MIURA KYO

KAMITAKAHARA HIROFUMI


---

(54) RECORDING MEDIUM, PREPARATION OF RECORDING MEDIUM, RECORDING MEDIUM FOR INK-JET AND INK-JET RECORDED ARTICLE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain excellent high density, high quality of image and water resistance of an image by forming an ink receiving layer contg. at least an alumina hydrate on the surface and inside of a non-woven fabric constituted by accumulating a number of continuous filaments.

SOLUTION: An ink receiving layer 1 can be formed by coating and/or impregnating a coating liq. using alumina hydrate as a pigment on a non-woven fabric and the ink receiving layer 1 is formed not only on the surface of a non-woven fabric 2 being a base material but also to the inside and the boundary of the ink receiving layer 1 wherein the coating liq. is impregnated and the base material 2 wherein the coating liq. is not impregnated is not necessarily clear. As the base material, a structure wherein continuous filaments are accumulated being so-called generally non-woven fabric is used. In the recording medium using an alumina hydrate like this, e.g. as the alumina hydrate has positive electric charge, fixing of a dye with negative electric charge in the ink is good to obtain an image with good color development and there exists no problem on brown discoloration of an image made of



black ink and light resistance and the quality of image of a full color image can be improved.

---

#### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-267549

(43) 公開日 平成9年(1997)10月14日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	序内整理番号	P I	技術表示箇所
B 4 1 M 5/00			B 4 1 M 5/00	B
B 3 2 B 5/02			B 3 2 B 5/02	Z
D 0 6 P 5/00	1 0 4		D 0 6 P 5/00	1 0 4
	1 1 1			1 1 1 A
// B 0 5 D 5/04			B 0 5 D 5/04	
審査請求 未請求 請求項の数12 F D (全 11 頁)				

(21) 出願番号 特願平8-99499

(22) 出願日 平成8年(1996)3月29日

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 湯浅 俊哉

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(72) 発明者 三浦 協

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(72) 発明者 上高原 弘文

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(74) 代理人 弁理士 吉田 勝広 (外1名)

(54) 【発明の名称】 記録媒体、記録媒体の製造方法、インクジェット用記録媒体、及びインクジェット記録物

(57) 【要約】

【課題】 高濃度及び高画質のインクジェット記録が可能で、得られた画像の耐水性が優れた不織布を提供すること。

【解決手段】 多数の連続フィラメントが集積されて構成された不織布の表面及び内部に、少なくともアルミナ水和物を含有するインク受容層が形成されていることを特徴とする記録媒体、その製造方法、インクジェット記録媒体、及びインクジェット記録物。



(2)

特開平9-267549

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 多数の連続フィラメントが集積されて構成された不織布の表面及び内部に、少なくともアルミナ水和物を含有するインク受容層が形成されていることを特徴とする記録媒体。

【請求項2】 アルミナ水和物のBET比表面積が60～300 m<sup>2</sup>/gである請求項1に記載の記録媒体。

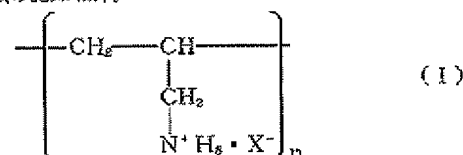
【請求項3】 アルミナ水和物のBET細孔容積が0.2～0.9 ml/gである請求項1に記載の記録媒体。

【請求項4】 アルミナ水和物が、非晶性無定形アルミナ水和物である請求項1に記載の記録媒体。

【請求項5】 インク受容層が、更に1種又は2種以上の第4級アンモニウム塩化合物を含有する請求項1に記載の記録媒体。

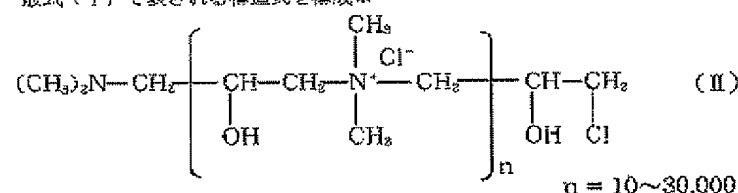
【請求項6】 第4級アンモニウム塩化合物の少なくとも1種が、下記の一般式(I)で表される構造式を構成\*

\*単位とするポリアリルアミン誘導体である請求項5に記載の記録媒体。



(上式中x<sup>-</sup>は、Br<sup>-</sup>、Cr<sup>-</sup>、I<sup>-</sup>、HOSO<sub>3</sub><sup>-</sup>、CH<sub>3</sub>OSO<sub>3</sub><sup>-</sup>又はC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OSO<sub>3</sub><sup>-</sup>を表わし、nは5～10,000の数を表す。)

【請求項7】 第4級アンモニウム塩化合物の少なくとも1種が、下記の一般式(II)で表される構造式を構成単位とする第4級アンモニウム塩型水溶性樹脂である請求項5に記載の記録媒体。



【請求項8】 第4級アンモニウム塩化合物が塩化ベンゼトニウムを含有する請求項5に記載の記録媒体。

【請求項9】 不織布の表面及び内部に、少なくとも有効成分濃度でアルミナ水和物3～11重量%、一般式(I)で表される構造式を構成単位とするポリアリルアミン誘導体1～8重量%及び塩化ベンゼトニウム1～7重量%を含有する水分散液からなる塗工液を、塗工及び/又は含浸させてインク受容層を形成することを特徴とする記録媒体の製造方法。

【請求項10】 不織布の表面及び内部に、少なくとも有効成分濃度でアルミナ水和物0.5～11.0重量%、一般式(II)で表される構造式の4級アンモニウム塩型水溶性樹脂1～6重量%及び塩化ベンゼトニウム0.5～5.0重量%を含有する水分散液からなる塗工液を塗工及び/又は含浸させてインク受容層を形成することを特徴とする記録媒体の製造方法。

【請求項11】 請求項1乃至8のいずれか1項に記載の記録媒体からなるインクジェット記録媒体。

【請求項12】 請求項11に記載のインクジェット記録媒体の少なくとも片面に、インクジェット方式により画像が形成されたインクジェット記録物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、インクを液滴として飛翔させることにより記録を行うインクジェット記録方式に好適に用いられる記録媒体に関し、更に詳しくは、特定のインク受容層を有する記録媒体、該記録媒体

の製造方法、インクジェット記録媒体、及びインクジェット記録物に関する。これらの記録媒体及び記録物は、ポスター、ステッカー、ラベル、ディスプレイ及び切文字等に好適に用いられる。

【0002】

【従来の技術】 インクジェット記録方式は、種々の作動原理によりインクの微小液滴を飛翔させて紙等の記録媒体に付着させ、画像や文字等の記録を行なうものであり、高速、低騒音、多色化が容易、記録パターンの融通性が高い、及び画像一定着が不要である等の特徴があり、文字を含め各種図形及びカラー画像等の記録方式や、その他種々の用途において急速に普及している。これに呼応して記録媒体に対しても紙を中心にしてインクの高速吸収性、高吸収容量、高濃度印字及び画質の向上の他に、印字物の耐水性が要求されるようになった。

【0003】 ところで、近年になって不織布がその高強度やソフト感、耐引裂性、耐破裂性、引張強度及び湿潤強度等の紙にない優れた特徴を有していることから、ポスター、ディスプレイ、包装材及び袋物等の素材として盛んに使用されている。特に、不織布は水に濡れても乾けば元の状態に戻り、紙にみられるような紙面のうねり(コックリング)が起きず、手触りが変化しないという特徴を有している。この理由は、通常の紙が水中で叩解によりフィブリル化するパルプのみから作られているのに対して、不織布の製造にはパルプ以外に化学繊維や合成繊維が使われ、これらの連続フィラメントをシート状に集積した構造を有しているためである。

(3) 特開平9-267549

3

【0004】一般的に、ポスター、ディスプレイ、包装材料及び袋物等の素材に使用されている不織布は、パルプに疎水性の合成繊維を混ぜることにより、パルプの欠点である湿潤強度や寸法安定性を改良するだけでなく、高粘性やソフトさを持たせることにより、紙にはない特徴を出している。このために不織布をインクジェット用記録媒体として用いても、インクジェットの水性インクの吸収力が低いために、高濃度の印字ができず、低画質の画像しか得ることができない。又、得られる画像の耐水性も悪く、印字物に水が付着すると画像が滲んで劣化してしまうという欠点を有していた。

【0005】又、従来から不織布に画像形成するときに行われてきたような印刷を施す方法では、単色毎に版下を作製しなければならないため、製造コストが高くなる。従って同一図案のものを多数制作しないと単価が安くなり、少数種や少ロットの印字物を得たい場合には対応が困難である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】そこで本発明は、上記の諸課題に鑑み、高濃度及び高画質のインクジェット記録が可能で、得られた画像の耐水性が優れた不織布を提供することを目的としている。これにより、従来の印刷では困難であった、低コストで少数種や少ロットの不織布の印字物を得ることができる。

【0007】

【課題を解決するための手段】即ち、本発明は、多数の連続フィラメントが集積されて構成された不織布の表面及び内部に、少なくともアルミナ水和物を含有するインク受容層が形成されていることを特徴とする記録媒体、その製造方法、インクジェット記録媒体、及びインクジェット記録物である。

【0008】

【発明の実施の形態】次に発明の実施の形態を挙げて本発明を更に詳細に説明する。図1に本発明の記録媒体の一例の模式断面図を示す。図1において、1はインク受容層、2は基材である不織布である。インク受容層1は、例えば、インクジェット方式により画像を形成するために、水性インクを吸収するためのものである。このインク受容層1は、アルミナ水和物を顔料とした塗工液を不織布に塗工及び/又は含浸して形成することができる。従って、インク受容層1は基材である不織布2の表面だけでなく内部にまで形成され、塗工液が含浸されたインク受容層1と塗工液が含浸されない基材2との境界は必ずしも明確ではない。

【0009】基材2としては、一般に不織布と呼ばれる連続フィラメントが集積された構造体が用いられ、製造方法の違いによって湿式不織布及び乾式不織布がある。湿式不織布は繊維を水中に分散させ、網等で持ち上げ、乾燥する、所謂抄紙法等によって製造される。乾式不織布は紡績用繊維等で形成した繊維を製織工程をとらずに

4

樹脂バインダーで結合したものである。

【0010】図2及び図3は、本発明の記録媒体の他の形態の模式断面図であり、例えば、インクジェット方式による画像形成をその両面で行うことができる。図2は、図1で述べたインク受容層を両面に設けたものである。即ち、基材2の両面にそれぞれインク受容層1aとインク受容層1bを設けている。図3は、基材の全域に塗工液を含浸させることによりインク受容層1cを形成したものである。

【0011】次に基材である不織布に塗工及び/又は含浸させてインク受容層を形成するための塗工液の成分について説明する。本発明の記録媒体のインク受容層を形成するために用いられる塗工液の成分であるアルミナ水和物としては、X線学的に非晶質の、所謂無定形アルミナ水和物より得られるものが好ましい。なかでも本発明に好適に用いられる無定形アルミナ水和物は、初期的には粒子径は20～30Åで、その化学組成は $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ である。

【0012】この無定形アルミナ水和物は、化学的に不安定で、酸又はアルカリに容易に溶解するC $\alpha$ 無定形ゲルを発生し、中性又は弱アルカリ水溶液中及び/又は加熱によりC $\beta$ ゲルへと変化する。このような性質を持つ無定形アルミナ水和物は、ペーマイトゲルと呼ばれ、その組成は $Al_2O_3 \cdot 1.0 \sim 2.0H_2O$ と考えられており、結晶性ペーマイトとは明らかに異なる。このような性質を持つ無定形アルミナ水和物は、X線回折図では結晶性ペーマイトより半値幅が大きく、擬ペーマイトと呼ばれている。又、このような擬ペーマイトは結晶性の低い化合物であり、Roczekらの文献(Collect.Czech.Chem.Comm., 56巻、1253～1262, 1991年)によれば、組成は $Al_2O_3 \cdot xH_2O$  (1.0 < x < 2.0) であると考えられる。

【0013】このような性質を持つ無定形アルミナ水和物、即ち、ここでいう擬ペーマイトが高いインク受容性を有する理由は、その細孔半径と細孔径分布がインクの受容に非常に適した範囲にあるという事実にあると考えられる。擬ペーマイトの細孔径分布は2つ以上の極大を有する。比較的大きい細孔でインク中の溶媒成分を吸収し、比較的小さい細孔でインク中の染料を吸着する。擬ペーマイトの細孔径分布の極大の一つは細孔半径100Å以下が好ましく、より好ましくは10～60Åである。他の極大は細孔半径100～200Åの範囲が好ましい。

【0014】このようなアルミナ水和物を用いた記録媒体は、例えば、1つにはアルミナ水和物が正電荷を持っているため、インク中の負電荷をもつ染料の定着が良く、発色の良い画像が得られること、2つ目には、従来、シリカ化合物を用いたために発生していた黒色インク画像の茶変や耐光性等の問題点がないこと、3つ目には、画質、特にフルカラー画像における画質の向上の点

(4)

特開平9-267549

5

6

で従来の記録媒体に比べて好ましい等の長所がある。

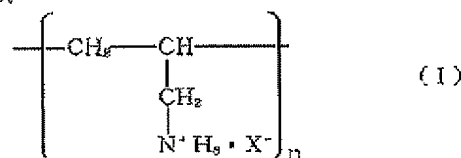
【0015】これに対し一般の複写機等で用いられている、所謂ブレンペーパーや従来のインクジェット用コート紙には、無機充填料としてクレー、タルク、炭酸カルシウム、或いはカオリン等が含まれており、これらはアルミナ水和物、特に擬ベーマイトのようなインク受容に適した細孔半径及び細孔径分布をもたないためにインク受容性が低い。又、これらの充填料は正電荷をもたないか、或いは負電荷をもっていることから、インク中の負電荷をもつ染料の定着が悪く、発色の悪い画像しか得られない。

【0016】かかるアルミナ水和物のBET比表面積は60～300m<sup>2</sup>/gの範囲が好ましい。BET比表面積が上記範囲よりも大きい場合には細孔径分布が大きい方に片寄ってインク中の染料を十分に吸着・固定することができなくなり、上記範囲よりも小さい場合にはインク受容層を形成するための塗工液中の染料を分散良く塗工できなくなつて、細孔径分布の制御が難しくなる傾向にある。アルミナ水和物のBET細孔容積は、0.2～0.9ml/gの範囲のものが好ましい。上記範囲より小さい場合はインクの吸収性がやや劣化し、上記範囲より大きい場合は粉落ちが発生する傾向がある。

【0017】又、本発明で用いられるアルミナ水和物として、金属酸化物、例えば、二酸化チタン等を含有したものを用いてもよい。二酸化チタンを含有させた場合は従来困難であった分散性とインク中の染料の吸着性の両\*

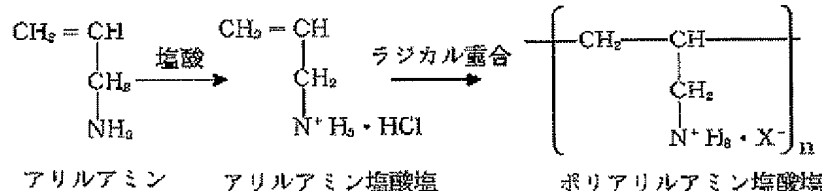
\*特性を、単にアルミナ水和物のみを用いた場合より更に改良することができる。二酸化チタンの含有比率はアルミナ水和物の0.01～1.00重量%が好ましく、より好ましくは0.13～1.00重量%である。更に前記二酸化チタンはチタン原子の価数が+4価であることが好ましい。

【0018】更に、本発明の記録媒体のインク受容層を形成するための塗工液には、耐水化剤として第4級アンモニウム化合物を含有させることができる。第4級アンモニウム化合物としては、例えば、下記的一般式(I)で表されるポリアリルアミン誘導体を用いることができる。



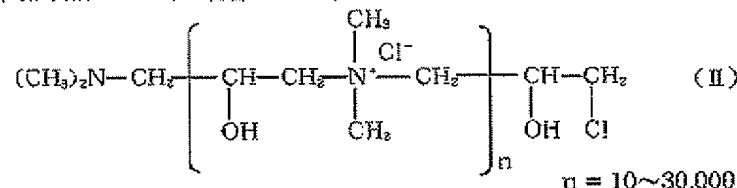
(上式中x<sup>-</sup>は、Br<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、I<sup>-</sup>、HOSO<sub>3</sub><sup>-</sup>、CH<sub>3</sub>OSO<sub>3</sub><sup>-</sup>又はC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OSO<sub>3</sub><sup>-</sup>を表わし、nは5～10,000の数を表す。)

【0019】本発明でいう一般式(I)で表わされるポリアリルアミン誘導体は、例えば、下記の工程を経て塩酸塩の形で得られる場合の他に、中和された形で得られるものやモノアリルアミンとジアリルアミンとの共重合体等がある。



具体的には日東紡績(株)から、PAA-15、PAA-15B、PAA-10C、PAA-HCl-3L、PAA-HCl-10L、PAA-HCl-3S、PAA-HCl-10S及びPAA-11D0-HCl等の商品名で市販されている。

【0020】更に、第4級アンモニウム化合物として、※



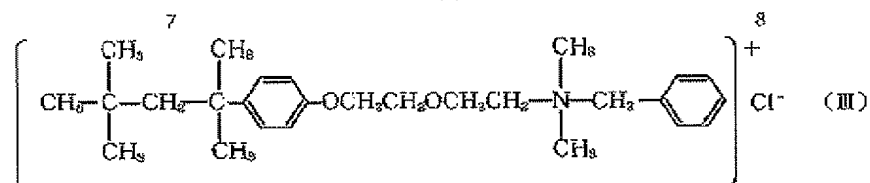
【0021】更に、本発明の記録媒体のインク受容層を形成するための塗工液には、耐水化剤として作用する第4級アンモニウム化合物として塩化ベンゼトニウムを含有

※下記一般式(II)で表わされる第4級アンモニウム塩型水溶性樹脂を用いることができる。一般式(II)で表わされる第4級アンモニウム塩型水溶性樹脂としては、ナガセ化成工業(株)よりワイステックスの商品名で市販されている。

有させることができる。塩化ベンゼトニウムは、下記式(III)で表される化合物である。

(5)

特開平9-267549



市販品として、Hyamine 1622（三共化成工業（株）製）、Rhomerol（Parke Davis Co.製）等が挙げられる。

【0022】本発明の記録媒体のインク受容層を形成するための塗工液に塩化ベンゼトニウムを含有させる主な理由は、1つは塩化ベンゼトニウムの分子内に4級アンモニウム基を有しているために、記録媒体にインクで記録した際にインク中の染料の滲みを抑える効果を補強することにある。2つ目にはその界面活性効果を利用することにある。即ち、塩化ベンゼトニウムがインク受容層を形成するための塗工液の表面エネルギーを低下させ、基材である不織布の表面に対する塗工液の均一付着を容易にし、塗工液中のアルミナ水和物を不織布繊維の間に沈み込ませることができるからである。

【0023】これら例示した第4級アンモニウム化合物としては、1種のみを用いても2種以上を用いてもよいが、少なくとも1種は塩化ベンゼトニウムを用いることが好ましく、更には、塩化ベンゼトニウムと一般式

(I)で表されるポリアリルアミン誘導体を併用するか、塩化ベンゼトニウムと一般式(II)で表される第4級アンモニウム塩型水溶性樹脂を併用することが好ましい。

【0024】これらの場合の第4級アンモニウム化合物の配合比は、塩化ベンゼトニウムと一般式(I)で表されるポリアリルアミン誘導体を併用した場合では、インク受容層を形成するための塗工液における塩化ベンゼトニウムの含有量は特に限定されないが、好ましくは、該塗工液全量中の1〜7重量%である。塩化ベンゼトニウムの含有量が1重量%より低いと耐水効果が十分に現れず、7重量%を超えると耐水性が劣化したり、塗工液の粘度が上昇するおそれがある。又、塩化ベンゼトニウムと一般式(II)で表される第4級アンモニウム塩型水溶性樹脂を併用した場合では、インク受容層を形成するための塗工液における塩化ベンゼトニウムの含有量は特に限定されないが、好ましくは、該塗工液全量中の0.5〜5重量%である。塩化ベンゼトニウムの含有量が0.5重量%より低いと耐水効果が十分に現れず、5重量%を超えると耐水性が劣化するおそれがある。

【0025】又、第4級アンモニウム化合物として一般式(I)で表されるポリアリルアミン誘導体を使用した場合は、インク受容層を形成するための塗工液におけるポリアリルアミン誘導体の含有量は特に限定されないが、好ましくは、該塗工液全量中の1〜8重量%である。ポリアリルアミン誘導体の含有量が1重量%より低いと耐水効果が十分に現れず、8重量%を超えると耐水

性が劣化したり、塗工液の粘度が上昇するおそれがある。

【0026】又、第4級アンモニウム化合物として一般式(II)で表される第4級アンモニウム塩型水溶性樹脂を使用した場合は、インク受容層を形成するための塗工液における第4級アンモニウム塩型水溶性樹脂の含有量は特に限定されないが、好ましくは、該塗工液全量中の1〜6重量%である。第4級アンモニウム塩型水溶性樹脂の含有量が1重量%より低いと耐水効果が十分に現れず、6重量%を超えると耐水性が劣化したり、塗工液の粘度が上昇するおそれがある。

【0027】更に、前記アルミナ水和物との配合比は、特に限定されないが、好ましくは以下の通りである。即ち、第4級アンモニウム化合物としてポリアリルアミン誘導体を用いた場合は、該塗工液全量中の3〜11重量%が好ましく、第4級アンモニウム化合物として第4級アンモニウム塩型水溶性樹脂を用いた場合は、該塗工液全量中の0.5〜11.0重量%が好ましい。

【0028】アルミナ水和物が上記範囲より少ない場合は、塗工した記録媒体のインク吸収が不十分で、発色が十分でなく、上記範囲より多いと、塗工液の粘度が上昇して、微小量を塗工する場合に基材である不織布上に均一に塗工できなくなる傾向がある。

【0029】これらの第4級アンモニウム化合物がもたらす記録媒体における画像耐水性は、以下に述べる作用により発現するものと推定される。即ち、水を記録面に滴下した場合、水滴は徐々に記録媒体内部に浸透するか又は表面を拡散していく。このときの水分の移動速度は、該記録媒体上の塗工液の種類、基材の種類及び平滑性等によって決まるが、滴下直後は概ね1mm/sec〜30mm/secと比較的速いが、やがて1mm/sec以下のゆっくりとした速度となり、移動時間も実質的に水分の乾燥が始まるまでの比較的長時間を要する。この水分の移動時間が長くなればなるほど、記録媒体中又はインク受容層中のインク染料は滴下水の浸透圧により溶出し、滲みとなって現われる。

【0030】本発明の記録媒体のインク受容層を形成するための塗工液に、第4級アンモニウム化合物を加えた場合、特に前記の組み合わせで該塗工液中に添加することにより、滴下水による耐水性が向上した理由は、化合物のアルキル基部分が記録媒体又は顔料に吸着する力と、アンモニア部分が強くインクの染料分子とクーロン力によって結び付く力が、滴下水の浸透圧に勝り、染料の滲みが生じなくなったためである。又、滴下水の移動

(6)

特開平9-267549

9

速度を速める効果も現れるため、この効果も耐水性の向上に寄与していると推測される。又、後述するバインダー等の物性も耐水性に影響することは言うまでもない。本発明の記録媒体には、アルミナ水和物が不織布の表面に容易に沈み込むために、不織布の自然な顔色がそのまま保持され、通常の使用では該記録媒体表面の粉落ち等の問題は生じない。

【0031】しかしながら、アルミナ水和物以外に顔料を混合する場合や、表面の平滑性や滑らかな筆記性が更に要求される場合等では、インク受容層を形成するための塗工液にバインダーを加えてもよい。好ましいバインダーとしては、例えば、ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド、酢酸ビニル、酸化澱粉、エーテル化澱粉、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース等のセルロース誘導体、カゼイン、ゼラチン、大豆蛋白、無水マレイン酸樹脂、スチレン-ブタジエン共重合体、メチルメタクリレート-ブタジエン共重合体等の共役ジエン系共重合体ラテックス、アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルの重合体、又は共重合体等のアクリル系重合体ラテックス、エチレン酢酸ビニル共重合体等のビニル系重合体ラテックス、或はこれらの各種重合体のカルボキシル基等の官能基含有単量体による官能基反応性重合体ラテックス、メラミン樹脂、尿素樹脂等の熱硬化合成樹脂等の水性バインダー、ポリメチルメタクリレート、ポリウレタン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリビニルブチラール、アルキッド樹脂等の合成樹脂系バインダーが挙げられる。

【0032】これらは1種でもよいし2種以上混合して使用してもよい。これらのうち、本発明においては、水性高分子バインダーが好ましく用いられる。

【0033】又、基材である不織布のインクジェット適性、例えば、発色性、解像度、耐水性等に応じて他の白色顔料を併用しても構わない。これらの白色顔料としてはシリカ、ゼオライト、炭酸カルシウム、ケイソウ土、カオリンクレー、焼成クレー、タルク、水酸化アルミニウム、コロイダルアルミナ、アルミナ、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、炭酸亜鉛、硫酸マグネシウム、炭酸マグネシウム、有機顔料（プラスチックピグメント）等、一般に紙塗工に使用されている顔料が挙げられる。又、これら顔料をインク受容層を形成するための塗工液に添加するには水中に均一に分散させる必要があるが、そのためには、例えば、ポリアクリル酸ソーダ、燐酸塩、界面活性剤等のような通常の分散剤を添加するのが好適である。

【0034】本発明の記録媒体のインク受容層を形成するための塗工液には、界面活性剤を添加することもできる。例えば、カルボン酸塩、スルホン酸塩、硫酸エステル塩、リン酸エステル塩等の陰イオン界面活性剤、脂肪酸アミン塩、脂肪酸4級アンモニウム塩、芳香族4級ア

10

ンモニウム塩、複素環4級アンモニウム塩等の陽イオン界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマー等のエーテル型、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル等のエーテルエステル型、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステル型ポリオキシエチレン脂肪酸アミド、ポリオキシエチレンアルキルアミン等の含窒素型といったノニオン界面活性剤、ベタイン、アミノカルボン酸塩、イミダズリン誘導体等の両性界面活性剤が挙げられる。

【0035】本発明の記録媒体のインク受容層を形成するための塗工液には、その他の添加剤として、顔料分散剤、増粘剤、流動性改良剤、消泡剤、抑泡剤、離型剤、発泡剤、視透剤、着色顔料、着色染料、蛍光増白剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、防霉剤、防バイ剤、モノマー、ポリマー、インクセッター、キレート剤等を適宜配合することができる。

【0036】本発明の記録媒体のインク受容層を形成するための塗工液は、前記の構成成分を通常の方式で均一に水中に分散、溶解して成る。分散方法としては、ボールミル、アトライター、サンドミル、ホモミキサー、マイクロフルイダイザー（マイクロフルイデックス社製）、ナノマイザー（ナノマイザー社製）等の分散機を用いるのが好ましい。該塗工液の粘度は、塗工方式、塗工装置、塗工量、支持体により変えることが可能であるが、一般的には2000cps以下が好ましい。2000cpsより高いと該塗工液が基材である不織布に含浸しにくくなる。

【0037】次に本発明のインクジェット記録媒体の製造方法について説明する。本発明のインクジェット用記録媒体の製造方法としては、基材である不織布に前記の塗工液を塗工装置やサイズプレス装置等を用いて、少なくとも一層以上のインク受容層を塗工及び／又は含浸する。塗工方法としては、オンマシニングコーター、オフマシニングコーターのどちらでもよく、従来公知のロールコーター、エアナイフコーター、ダイコーター、ブレードコーター、ゲートロールコーター、バーコーター、ロッドコーター、ロールコーター、グラビアコーター、カーテンコーター等が使用できる。塗工後は熱風を吹き付けることにより塗工液を乾燥させる。熱風は使用する基材である不織布の種類、塗工液の組成等により、温度、風量が変わるが70～160℃が好ましい。一般的に、70℃より低いと乾燥に時間がかかり、160℃より高いと基材である不織布又は塗工液に変性がおこる可能性がある。

【0038】更に塗工後、マシンカレンダー、スーパーカレンダー、ソフトカレンダー等のカレンダー処理を行なって仕上げてよい。本発明において、塗工液を片面



(7)

特開平9-267549

11

に塗工する場合、基材のインク受容層の塗工面とは反対の面にバックコート層を設けてもよい。バックコート層の配合は、インク受容層の配合と同一であっても又別の配合であってもよく、その塗工量、塗工方法等何等制限されるものではない。これらの記録媒体には必要に応じて接着層、吸着層、剥離層、発泡層等を設けてもよい。

【0039】本発明の記録媒体に記録剤として用いられるインクとは、下記の着色剤、液媒体、その他の添加剤からなる記録剤である。着色剤としては、直接染料、酸性染料、塩基性染料、反応性染料、或いは食用色素等の水溶性染料が挙げられる。液媒体としては、水、及び水溶性の各種有機溶剤を用いることができる。

【0040】本発明の記録媒体は、特にインクジェット用記録媒体として好適であるが、インクジェット記録法による使用に留まらず、記録時に液状であるインクを使用するような記録方式にも使用することができる。そのような記録方式としては、例えば、熱溶解性物質、炭酸染料等を主成分とする熱溶解性インクを樹脂フィルム、高密度紙、合成紙等の薄い基材上に塗布した媒体を、その裏面より加熱し、インクを溶媒させて転写する熱転写記録方式、熱溶解性インクを加熱溶融して微小液滴化し、飛翔させて記録する固体インクジェット記録方式、油溶性染料を溶媒に溶解したインクを用いたインクジェット記録方式、光重合型モノマー及び無色又は有色の染料料を内包したマイクロカプセルを用いた感光感圧型ドナーシートを用いる記録方式等が挙げられる。これらの記録方式の共通点は、記録時にインクが液状である点にある。

【0041】液状インクは、硬化、固化、又は定着までに記録媒体のインク受容層の深さ方向又は水平方向に対して浸透又は拡散する。これら各種記録方式用の記録媒体は、それぞれの方式に応じた吸収性を必要とするもので、本発明の記録媒体をこれらの記録媒体として使用しても何等問題はない。更に、複写機、プリンター等に広く使用されている電子写真記録方式のトナーを加熱定着するための記録媒体として、本発明のインクジェット用記録媒体を利用しても何等構わない。

【0042】

【実施例】次に実施例及び比較例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。尚、アルミナ水和物のBET比表面積、該アルミナ水和物及びインク受容層中のアルミナ水和物の細孔径分布、細孔容積、等温窒素吸脱着曲線等は窒素吸着脱着方法によって同時に求めることができ、ここでは、アルミナ水和物、又はPETフィルム上に受容層を形成した記録媒体を十分加熱・脱気してからカンタクローム社製、オートソープ1を用いて測定した。BET比表面積の計算はBrunauerらの文献に記載の方法を用いた(J. Am. Chem. Soc., 60巻、309, 1938年)。又、細孔径、細孔容積の計算はBarrettらの文献に記載の方法を用いた(J. A

12

m. Chem. Soc., 73巻、373, 1951年)。

【0043】基材A

バルブとアクリル系繊維が集積されてなり、坪量78g/m<sup>2</sup>の不織布。

基材B

バルブとポリエステル系繊維が集積されてなり、坪量50g/m<sup>2</sup>の不織布。

【0044】塗工液の作成

塗工液A

アルミナ水和物(特開平7-89221号実施例A記載品; BET比表面積76m<sup>2</sup>/g; BET細孔容積0.57ml/g)60gをイオン交換水240gに投入し、スターラーで30分間攪拌した後、ホモミキサーで毎分8000回転で30分間分散しアルミナスラリーを得た。このスラリーを90g計り取り、ポリアリルアミン誘導体(日東紡績(株)製PAA-10C;有効成分濃度10%)120g、塩化ベンゼトニウム(三共化成工業(株)製ハイアミン1622;有効成分濃度100%)12g、イオン交換水78gを加えて、スリーワンモーターで30分間攪拌した。作成した塗工液の粘度は670cps(B型回転粘度計HM-3;30rpm;25℃)であった。

【0045】塗工液B

塗工液Aにおいて作成したアルミナスラリー90gを計り取り、ポリアリルアミン誘導体(日東紡績(株)製PAA-15B;有効成分濃度15%)80g、塩化ベンゼトニウム(三共化成工業(株)製ハイアミン1622;有効成分濃度100%)9g、イオン交換水121gを加えて、スリーワンモーターで30分間攪拌した。作成した塗工液の粘度は1450cps(B型回転粘度計HM-3;30rpm;25℃)であった。

【0046】塗工液C

塗工液Aにおいて作成したアルミナスラリー45gを計り取り、4級アンモニウム塩型水溶性樹脂(ナガセ化成工業(株)製ウイステックスH-90;有効成分濃度100%)20g、塩化ベンゼトニウム(三共化成工業(株)製ハイアミン1622;有効成分濃度100%)6g、シリコン系消泡剤(ダウコーニング社製F5アンチフォーム91;有効成分濃度16%)1.5g、イオン交換水229gを加えて、スリーワンモーターで30分間攪拌した。作成した塗工液の粘度は330cps(B型回転粘度計HM-2;30rpm;25℃)であった。

【0047】塗工液D

アルミナ水和物(BET比表面積68.5m<sup>2</sup>/g; BET細孔容積0.75ml/g)60gをイオン交換水240gに投入し、スターラーで30分間攪拌した後、ホモミキサーで毎分8000回転で30分間分散しアルミナスラリーを得た。このスラリーを90g計り取り、塗工液Aと同様にして塗工液を作成した。作成した塗工

(8)

特開平9-267549

13

液の粘度は790 cps (B型回転粘度計HM-2; 30 rpm; 25℃) であった。

#### 【0048】塗工液E

アルミナ水和物 (BET比表面積284 m<sup>2</sup>/g; BET細孔容積0.24 ml/g) 60 gをイオン交換水240 gに投入し、スターラーで30分間攪拌した後、ホモミキサーで毎分8000回転で30分間分散しアルミナスラリーを得た。このスラリーを90 g計り取り、塗工液Aと同様にして塗工液を作成した。作成した塗工液の粘度は370 cps (B型回転粘度計HM-2; 30 rpm; 25℃) であった。

#### 【0049】塗工液F

アルミナ水和物 (BET比表面積184 m<sup>2</sup>/g; BET細孔容積0.87 ml/g) 60 gをイオン交換水240 gに投入し、スターラーで30分間攪拌した後、ホモミキサーで毎分8000回転で30分間分散しアルミナスラリーを得た。このスラリーを90 g計り取り、塗工液Aと同様にして塗工液を作成した。作成した塗工液の粘度は1100 cps (B型回転粘度計HM-2; 30 rpm; 25℃) であった。

#### 【0050】比較例用塗工液G

アルミナ水和物にBET比表面積328 m<sup>2</sup>/g、BET細孔容積0.24 ml/gのものをを用いて塗工液Aと同様にして塗工液を作成した。作成した塗工液の粘度は1780 cps (B型回転粘度計 HM-3 30 rpm 25℃) であった。

#### 【0051】比較例用塗工液I

アルミナ水和物にBET比表面積123 m<sup>2</sup>/g; BET細孔容積0.18 ml/gのものをを用いて塗工液Aと同様にして塗工液を作成した。作成した塗工液の粘度は1420 cps (B型回転粘度計HM-3; 30 rpm; 25℃) であった。

#### 【0052】比較例用塗工液J

アルミナ水和物にBET比表面積169 m<sup>2</sup>/g; BET細孔容積0.95 ml/gのものをを用いて塗工液Aと同様にして塗工液を作成した。作成した塗工液の粘度は1700 cps (B型回転粘度計HM-3; 30 rpm; 25℃) であった。

#### 【0053】比較例用塗工液K

アルミナ水和物に換えて非晶質シリカ (BET比表面積55 m<sup>2</sup>/g; BET細孔容積0.08 ml/g) をを用いて塗工液Aと同様にして塗工液を作成した。作成した塗工液の粘度は1300 cps (B型回転粘度計HM-3; 30 rpm; 25℃) であった。

#### 【0054】比較例用塗工液L

塗工液Aにおいてポリアルアルミン誘導体を加えずに塗

14

工液Aと同様にして塗工液を作成した。作成した塗工液の粘度は160 cps (B型回転粘度計HM-3; 30 rpm; 25℃) であった。

#### 【0055】比較例用塗工液M

塗工液Aにおいて塩化ベンゼトニウムを加えずに塗工液Aと同様にして塗工液を作成した。作成した塗工液の粘度は1200 cps (B型回転粘度計HM-3; 30 rpm; 25℃) であった。

#### 【0056】記録媒体の製造方法

上記支持体の片面に上記の塗工液を表1及び表2の組み合わせて塗工し本発明及び比較例の記録媒体を製造した。実施例13、14は両面に塗布した。

塗工方式: ロールコーター

塗布量: 表1の通り

乾燥温度: 130℃熱風

乾燥時間: 3分

製造した記録媒体を以下の通り評価した。評価結果を表1及び表2に示す。

#### 【0057】記録評価

20 評価用記録は、インクジェットプリンター (キヤノン (株) 製、BJカラープリンターBJC-600S) を用いて行なった。

#### 画像濃度

イエロー、マゼンタ、シアン、ブラックのベタ印字部分の光学濃度をマクベス反射濃度計RD-1255で測定した。

#### 印字品位

ヘッドの定置方向と平行に幅1ドットの直線を印字し、25 cm離れた距離からの目視による評価を行なった。鮮明な直線として視覚できるものをAとし、より不鮮明になるに従って、B、Cとした。

#### 【0058】耐水性

浸漬耐水: ベタ印字部分を3秒間水道水中に浸漬した後引き上げ、自然乾燥させた。乾燥後にインク流れが発生したかどうかを目視で確認した。インク流れがまったく見られないものをAとし、流れるに従って、B、Cとした。

滴下耐水: 2 cm四方の枠内に2 mm間隔で9本の線を差番目状にプリンターで印字し、中心部に水道水をスポイトで1滴滴下した。自然乾燥させた後、差番目状のラインにゆがみ、滲みが発生したかどうかを目視で確認した。ゆがみ、滲みがまったく見られないものをAとし、流れるに従って、B、Cとした。

#### 【0059】

#### 【表1】

(9)

特開平9-267549

15

16

	支持体	塗工液	塗工量 ( $\text{g}/\text{m}^2$ )	ベタ部光学密度				印字品位	浸漬筒水	滴下筒水
				Y	M	C	BK			
実施例1	A	A	19	1.07	1.23	1.20	1.17	A	A	A
実施例2	A	B	21	1.10	1.26	1.22	1.21	A	A	A
実施例3	A	C	23	1.25	1.33	1.32	1.35	A	A	A
実施例4	A	D	18	1.09	1.21	1.18	1.19	A	A	A
実施例5	A	E	29	1.05	1.17	1.18	1.15	A	A	A
実施例6	A	F	24	1.04	1.18	1.20	1.12	A	A	A
実施例7	B	A	20	1.06	1.26	1.23	1.19	A	A	A
実施例8	B	B	18	1.14	1.23	1.25	1.27	A	A	A
実施例9	B	C	25	1.20	1.41	1.38	1.40	A	A	A
実施例10	B	D	20	1.10	1.25	1.21	1.23	A	A	A
実施例11	B	E	27	1.07	1.17	1.20	1.14	A	A	A
実施例12	B	F	24	1.09	1.20	1.20	1.18	A	A	A
実施例13	A	A	液面 19	1.33	1.25	1.19	1.17	A	A	A
			底面 20	1.07	1.23	1.20	1.21	A	A	A
実施例14	A	B	液面 22	1.12	1.24	1.22	1.20	A	A	A
			底面 21	1.09	1.23	1.25	1.22	A	A	A

【0060】

【表2】

(10)

特開平9-267549

17

18

	支持体	塗工液	塗工量 (g/m <sup>2</sup> )	ベクトル光学濃度				印字品位	浸漬耐水	滴下耐水
				Y	M	C	BK			
比較例1	A	G	25	0.95	1.09	1.12	1.07	C	B	C
比較例2	A	H	18	0.87	1.10	1.04	1.05	C	B	C
比較例3	A	I	29	0.91	1.15	1.09	1.08	C	B	C
比較例4	A	J	23	0.85	1.08	1.07	1.01	B	C	C
比較例5	A	K	19	1.20	1.35	1.32	1.34	C	B	C
比較例6	A	L	21	1.27	1.36	1.28	1.37	B	C	C
比較例7	A	M	24	1.21	1.30	1.29	1.28	B	C	C
比較例8	B	G	18	0.90	1.14	1.08	1.05	C	B	C
比較例9	B	H	24	0.88	1.12	1.09	1.12	C	C	C
比較例10	B	I	20	0.97	1.18	1.22	1.13	C	B	C
比較例11	B	J	27	0.96	1.16	1.09	1.10	B	C	C
比較例12	B	K	20	1.31	1.35	1.29	1.31	C	B	C
比較例13	B	L	19	1.28	1.38	1.37	1.30	A	C	C
比較例14	B	M	26	1.25	1.32	1.31	1.20	B	C	C

【0061】以上の結果から、アルミナ水和物及び特定の第4級アンモニウム化合物を含有した塗工液を不織布に塗工及び／又は含浸した記録媒体が、特にインクジェットの記録特性、耐水性に優れていることがわかる。

【0062】

【発明の効果】本発明の記録媒体によって以下の如き効果がもたらされた。

(1) インクジェット記録に好適な高発色かつ高耐水性の画像形成が可能な不織布が得られた。

(2) インクジェットインクの吸収性が高いアルミナ水和物を不織布の繊維に含浸させることにより、不織布の風合、ソフト感を有するインクジェット記録媒体が得られた。

(3) 従来の印刷では困難であった、少数数の不織布の\*

\*印字物を低コストで得ることが可能になった。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の記録媒体の一例を示す模式断面図である。

【図2】本発明の記録媒体の他の一例を示す模式断面図である。

【図3】本発明の記録媒体の他の一例を示す模式断面図である。

【符号の説明】

1：インク受容層

1a：インク受容層

1b：インク受容層

1c：インク受容層

2：基材（不織布）

【図1】



【図2】



(11)

特開平 9 - 2 6 7 5 4 9

【図 3】

